

Concise statement of relevancy

Unexamined Japanese Patent Publication No. 08-216528 (1996-216528) discloses a heat-sensitive recording material which makes use of 3-(N-ethyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilinofluoran as a leuco dye, and 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone or 2,4'-dihydroxydiphenylsulfone as a developer, and states that this recording material has excellent recording sensitivity and undergoes less degree of background fogging in a high temperature environment at 100 °C, and has an excellent storage stability of the recorded image (with less decrease in recording density with a lapse of time).

05261028

## THERMAL RECORDING MATERIAL

PUB. NO.: 08-216528 [JP 8216528 A]  
PUBLISHED: August 27, 1996 (19960827)  
INVENTOR(s): NAKAMURA KIRIKO  
APPLICANT(s): NEW OJI PAPER CO LTD [324545] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 07-028451 [JP 9528451]  
FILED: February 16, 1995 (19950216)  
INTL CLASS: [6] B41M-005/30; B41M-005/26  
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 30.9 (MISCELLANEOUS GOODS -- Other); 44.7 (COMMUNICATION -- Facsimile)  
JAPIO KEYWORD: R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics); R057 (FIBERS -- Non-woven Fabrics)

## ABSTRACT

PURPOSE: To provide a thermal recording material reduced in background fog under high temperature environment and the lowering of recording density with the elapse of time.

CONSTITUTION: In a thermal recording material wherein a recording layer containing a colorless or light-colored basic dye and a coupler is provided on a support, 3-(N-ethyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilino-fluorane is added to the recording layer as the basic dye and 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone or 2,4'-dihydroxydiphenylsulfone is added thereto as the coupler.  
?logoff

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-216528

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所	
B 4 1 M	5/30		B 4 1 M	5/18	1 0 5
	5/26				1 0 1 C
					1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-28451

(22) 出願日 平成7年(1995)2月16日

(71) 出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 中村 桐子

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王

子製紙株式会社神崎工場内

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【目的】 高温環境下における地肌カブリが少なく、しかも記録濃度の経時的な低下が少ない感熱記録体を提供することにある。

【構成】 支持体上に、無色ないしは淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する記録層を設けた感熱記録体において、記録層中に、塩基性染料として3-(N-エチル-p-トリイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、呈色剤として4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンまたは2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを含有させた感熱記録体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、無色ないしは淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する記録層を設けた感熱記録体において、記録層中に、塩基性染料として3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニノフルオラン、呈色剤として4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンまたは2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを含有することを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】記録層中に、保存性改良剤として1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタンまたは1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンを含有させた請求項1記載の感熱記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無色ないしは淡色の塩基性染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関し、特に高温環境下における地肌カブリが少なく、しかも記録濃度の経時的な低下が少ない感熱記録体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】無色ないしは淡色の塩基性染料と有機または無機の呈色剤との発色反応を利用し、熱により両発色物質を接触させて記録像を得るようにした感熱記録体はよく知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトで、且つその保守も容易な為、ファクシミリや各種計算機等の記録媒体としてのみならず巾広い分野において使用されている。

【0003】例えば、POS(Point of Sales)ラベルシステムが種々の製造工程で使用されるようになり、それに伴って感熱記録体にも、環境温度が100℃といった場所で使用されても地肌カブリが少なく、しかも経時的に記録濃度の低下が少ない感熱記録体が要望される。

【0004】塩基性染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体は、記録濃度が経時的に低下し易い欠点がある。かかる欠点を改良する目的で特定の塩基性染料を二種類併用した感熱記録体の特開昭54-109454号公報に記載されているが、環境温度が100℃といった高温条件下で使用した際、地肌カブリが強くなる欠点がある。また、記録濃度の経時的な低下を抑える目的で記録層中に保存性改良剤を添加する方法が提案されているが、保存性改良剤或いは塩基性染料の種類によっては地肌カブリが強くなるなどの問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、無色ないしは淡色の塩基性染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関し、高温環境下における地肌カブリが少なく、しかも記録濃度の経時的な低下が少ない感熱記録体を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に、無色ないしは淡色の塩基性染料と呈色剤を含有する記録層を設けた感熱記録体において、記録層中に、塩基性染料として3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニノフルオラン、呈色剤として4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンまたは2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを含有させることにより、上記課題が解決され、完成されるに至った。

## 【0007】

【作用】本発明では、塩基性染料としては3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニノフルオランなる特定の塩基性染料を用いるものであるが、かかる特定の塩基性染料は地肌カブリの発生は少ないものの、記録濃度が経時的に低下し易い問題がある。ところが、かかる特定の塩基性染料は呈色剤として4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンまたは2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンなる特定の呈色剤と共に併用することにより、100℃という高温条件下においても、地肌カブリの発生が少なく、しかも記録濃度の経時的な低下の少ない感熱記録体を得られることが判明したものである。

【0008】特定の塩基性染料と呈色剤との使用比率については特に限定するものではないが、一般に特定の塩基性染料100重量部に対して特定の呈色剤50~500重量部、好ましくは150~400重量部程度の範囲で調節するのが望ましい。

【0009】本発明においては、記録層を構成する成分として上記の如き特定の塩基性染料と呈色剤とを組み合わせることで、高温環境下で取り扱われても充分な白色度を有する感熱記録体を得られるものであるが、記録層中に更に下記の如き保存性改良剤を含有せしめると、記録保存性が一段と向上した感熱記録体を得られるため好ましい。

【0010】かかる保存性改良剤としては、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-チオビス(3-メチルフェノール)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラプロモジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニル

スルホン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン等のヒンダードフェノール化合物；1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ) ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物；N, N'-ジ-2-ナフトール-p-フェニレンジアミン、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェイトのナトリウムまたは多価金属塩、ビス (4-エチレンイミノカルボニルアミノフェニル) メタン等が挙げられる。なお、これらの化合物は必要に応じて2種以上を併用することも可能である。

【0011】上記保存性改良剤のうちでも、1, 1, 3-トリス (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ブタンおよび1, 1, 3-トリス (5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル) ブタンは、前記特定の塩基性染料と呈色剤との組み合わせにおいて、特に顕著な効果を発揮するためより好ましく使用される。

【0012】保存性改良剤の使用量については特に限定するものではないが、一般に前記特定の塩基性染料100重量部に対して10～300重量部、好ましくは30～150重量部の範囲で調節するのが望ましい。

【0013】前述の如く、本発明の感熱記録体は、特定の塩基性染料と呈色剤で記録層を構成したところに重大な特徴を有するものであるが、必要に応じて例えば特開平4-353491号公報などに記載された塩基性染料や特開平5-580号公報などに記載された呈色剤を併用することも可能である。

【0014】本発明では、記録感度を改善する目的で増感剤を併用することができる。かかる増感剤としては、例えばステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンビスアミド、ステアリン酸エチレンビスアミド、ステアリン酸メチロールアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド、p-ベンジルビフェニル、1, 2-ビス (フェノキシ) エタン、1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタン、1, 2-ビス (4-メチルフェノキシ) エタン、2-ナフトールベンジルエステル、ベンジル-4-メチルチオフェニルエーテル等のエーテル類、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル等のエステル類等が挙げられるが、地肌カブリが強くなる恐れがある。

【0015】これらを含む塗料の調製は、一般に水を分

散媒体とし、ボールミル、アトライター、縦型または横型サンドミル、コロイドミル等の攪拌・粉碎機により、染料、呈色剤、必要に応じて併用される増感剤等を一緒に又は別々に分散するなどして調製される。

【0016】かかる塗液中には、通常バインダーとしてデンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、スルホン基変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、シリコン変性ポリビニルアルコール等の各種変性ポリビニルアルコール、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン等が全固形分の2～40重量%、好ましくは5～25重量%程度配合される。勿論、これらのバインダー類は二種類以上を併用することも可能である。

【0017】さらに、塗液中には必要に応じて各種の助剤を添加することができ、例えばジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩、脂肪酸金属塩等の分散剤、ベンゾフェノン系、シアノアクリレート系、ヒドロキシベンゾフェノール系等の紫外線吸収剤、その他消泡剤、蛍光塗料、着色染料等が挙げられる。

【0018】また、感熱記録体が記録機器や記録ヘッドとの接触によってスティッキングを生じないようにステアリン酸エステルワックス、ポリエチレンワックス、カルナバロウワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルボキシ変性パラフィンワックス、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の分散液やエマルジョン等を添加することもできる。

【0019】加えて、記録ヘッドへのカス付着を改善するためにカオリン、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、焼成クレイ、酸化チタン、珪藻土、微粒子状無水シリカ、活性白土等の無機顔料やスチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生デンプン粒子等の有機顔料を添加することもできる。

【0020】本発明の感熱記録体において、記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、従来から周知慣用の技術に従って形成することができる。例えば記録層用の塗料を、支持体上にエアークリーフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、カーテンコーター等の適当な塗布装置で塗布、乾燥して記録層を形成する。

【0021】また塗液の塗布量についても特に限定されるものではなく、一般に支持体上に乾燥重量で1.0～12g/m<sup>2</sup>、好ましくは1.5～10g/m<sup>2</sup>の範囲で塗布、乾燥して調節される。支持体としては、紙、プラスチックフィルム、合成紙、不織布、金属蒸着物等のうちから適宜選択して使用される。

【0022】本発明の感熱記録体は、記録像の保存性、あるいは記録適性を改良する目的で記録層上に保護層を設けることもできる。保護層形成用塗液の調製方法については特に限定するものではなく、一般に水を分散媒体とし、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、珪素変性ポリビニルアルコール等のバインダーとカオリン、軽質炭酸カルシウム、微粒子シリカ等の顔料を混合、攪拌して調製される。

【0023】さらに、保護層用塗液中には、必要に応じてスレアリ酸亜鉛、スレアリ酸カルシウム、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス等の滑剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の界面活性剤（分散剤、湿潤剤）、消泡剤、カリウムバンや酢酸アルミニウム等の水溶性多価金属塩等の各種助剤を適宜添加することもできる。また耐水性を一層向上させるためにグリオキザール、ホウ酸、ジアルデヒドデンプン、エポキシ系化合物等の硬化剤を併用することもできる。

【0024】特に、保護層中に、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等の常温で液体の紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセルを保護層の全固形量に対して紫外線吸収剤が10~40重量%となるように添加すると光暴露に対して地肌部の黄変や記録像の退色が著しく改良される。

【0025】なお、必要に応じて感熱記録体の裏面側にも保護層を設け、一層保存性を高めたり、強光沢を持たせることも可能である。さらに、支持体と記録層との間に中間層を設けたり、各層塗抹後にスーパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施したり、あるいは記録体裏面に粘着剤処理を施して粘着ラベルに加工したり、磁気記録層や印刷用塗被層さらには熱転写記録層を設けるなど、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

#### 【0026】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の部および%は、特に断らない限りそれぞれ重量部および重量%を示す。

#### 【0027】実施例1

##### ① 中間層の形成

焼成クレー（商品名：アンシレックス、EMC社製）100部、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（固形分：50%）15部、10%ポリビニルアルコール水溶液30部、および水200部を混合して中間層用塗液を調製した。得られた塗液を50 g/m<sup>2</sup>の上質紙に乾

燥後の塗布量が10 g/m<sup>2</sup>となるように塗布・乾燥して中間層を形成した。

#### 【0028】② A液調製

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水10部からなる組成物を縦型サンドミルで平均粒子径が0.7 μmになるまで粉碎した。

#### 【0029】③ B液調製

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン20部、メチルセルロースの5%水溶液10部、および水20部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.4 μmになるまで粉碎した。

#### 【0030】④ 記録層の形成

A液40部、B液80部、ポリビニルアルコールの10%水溶液100部、軽質炭酸カルシウム10部、および水100部を混合攪拌し、記録層用塗液を得た。得られた塗液を上記中間層上に乾燥重量が5 g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥してスーパーカレンダー処理を行い、記録層を形成した。

#### 【0031】⑤ 保護層の形成

アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（商品名：ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学社製）の10%水溶液200部、カオリン（商品名：UW-90、EMC社製）60部、30%ステアリ酸亜鉛の水分散液15部、および水140部を混合攪拌して保護層用の塗液を得た。得られた塗液を、上記の記録層上に乾燥後の塗布量が3 g/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理を行い、保護層を有する感熱記録体を得た。

#### 【0032】実施例2

A液調製において、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン10部の代わりに、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン8部、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン2部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0033】実施例3

B液調製において、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン20部の代わりに、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン15部、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン5部を使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0034】実施例4

B液調製において、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン20部の代わりに、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン15部、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン5部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記

録体を得た。

【0035】比較例1

A液調製において、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニノフルオラン10部の代わりに3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニノフルオラン10部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0036】比較例2

A液調製において、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニノフルオラン10部の代わりに3-ジ(n-ブチル)アミノ-7-(o-クロロアニノ)フルオラン10部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0037】比較例3

B液調製において、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン20部の代わりに、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン20部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0038】比較例4

B液調製において、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン20部の代わりに、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール20部を用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0039】かくして得られた感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を〔表1〕に記載した。

〔記録濃度〕感熱評価機〔商品名：TH-PMD、大倉電気社製〕を用い、印加エネルギー0.4mJ/dotにて各感熱記録体を発色させ、得られた記録部の記録濃度、および未記録部をマクベス濃度計〔RD-914

型、マクベス社製〕でビジュアルモードにて測定し、結果を表に記載した。

【0040】〔地肌カブリおよび記録濃度の低下〕上記記録後の感熱記録体を、100℃中に24時間放置した後の未記録部、および記録部の濃度をマクベス濃度計（ビジュアルモード）にて測定し、地肌カブリおよび記録濃度の低下を評価した。

【0041】

〔表1〕

	記 録 濃 度		100℃処理後	
	未記録部	記録部	地肌カブリ	記録部
実施例1	0.06	1.39	0.09	1.02
実施例2	0.07	1.32	0.12	1.12
実施例3	0.07	1.30	0.10	1.06
実施例4	0.07	1.31	0.10	1.15
比較例1	0.07	1.23	0.26	1.09
比較例2	0.07	1.21	0.12	0.62
比較例3	0.07	1.31	0.19	0.90
比較例4	0.06	1.27	0.13	0.69

【0042】

〔発明の効果〕〔表1〕の結果から明らかなように本発明の感熱記録体は、特に地肌カブリが少なく、しかも記録濃度の経時的な低下の少ない効果を有するものである。